

European Patent No. EP 1 033 378 A1

Job No.: 415-87029

Ref.: 2000-IP-001952

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

EUROPEAN PATENT OFFICE
EUROPEAN PATENT NO. EP 1 033 378 A1

COPOLYMERS AND THEIR USE AS DRILLING FLUIDS

[0001]

This invention concerns new copolymers and their use as additives in drilling fluids, for cementing, as completion and workover fluids, and for water shutoff.

[0002]

In deep drilling, the use of drilling fluids and cement grouts for development of petroleum or natural gas deposits has been known for a long time. Drilling fluids have the task of carrying drilled rock fragments and the so-called drilling fines to the surface, lubricating the bit and drill pipe, sealing porous rock layers and compensating formation pressure through hydrostatic pressure. For the last reason, drilling fluids have to have a high specific gravity. This is achieved through the addition of barite, salts or clays. Other important characteristics of drilling fluids are temperature stability and appropriate flow properties that are not affected very much by changes of the electrolyte concentration. The most common additives for controlling viscosity and water loss of drilling fluids are polymers like starch and starch ethers such as carboxymethyl starch, carboxymethylcellulose and carboxymethylhydroxyethylcellulose. However, these substances lose their effect at temperatures above about 120°C (starches and derivatives) or 140-150°C (carboxymethylcellulose and carboxymethylhydroxyethylcellulose). Since the 1950s, copolymers of the acrylamide/acrylate type, which are stable even up to temperatures over 200°C, have been used chiefly in salt-free drilling fluids. Salt-stable mixed polymers with monomers that contain sulfo groups and are stable up to over 200°C were developed in the 1970s (US-3,629,101, US-4,048,077, US-4,309,523).

[0003]

In addition, cement grouts and completion fluids are used as borehole liquids in deep drilling for petroleum or natural gas. After the borehole has reached a certain depth, iron pipes, the so-called casing pipes, are inserted into the borehole, and the bit for drilling the next deeper rock layers is introduced through them. For this purpose, the casing pipes have to be immobilized, i.e., a cement grout that solidifies to a solid rock has to be pumped into the empty space between the rock and the outer walls of the casing pipe, the so-called annular space. The resulting hardened cement must be impermeable to gases and liquids so that no gas and/or oil can flow out of the reservoir formation into other formations or up to the surface. Very high demands

are made on the cement grout that is to be pumped in. It must be readily pumpable, i.e., it must have a viscosity that is as low as possible, and in spite of that it must not show any demixing. The release of water from the cement grout into the porous rock should be low, so that thick filter cakes do not form at the borehole wall, since they would increase the pumping pressure so much, because of constriction of the annular space, that the porous rock would crack. In addition, if the release of water were too high, the cement grout would not set completely and would be permeable to oil and gas. On the other hand, the cement jacket that forms in the annular space must reach certain strengths as rapidly as possible and, as it sets, there must not be any shrinkage that would lead to channels for the flow of gas, oil and water. Optimum adjustment of the cement grout properties is possible only by means of additives.

[0004]

The most important additives for control of setting are retardants, accelerators, dispersers for liquefaction and water-loss reducers. In some cases, these additives have more than one function. Dispersers like ligosulfonates and polymethylene naphthalene sulfonates retard setting and reduce water loss somewhat. Many water loss reducers delay setting and drastically increase viscosity.

[0005]

Many different polymers, mixed polymers and combinations of these are used in practice as effective water-loss reducers for cement and gypsum grouts.

[0006]

EP-A-0 483 638 discloses copolymers of acrylamidopropenylmethylenesulfonic acid (AMPS), open-chain and cyclic N-vinylamides and doubly olefinically unsaturated ammonium compounds. Through these monomer combinations, copolymers are obtained that are possibly cross-linked and that have a thermal stability that is insufficient for certain uses.

[0007]

WO-83/02449 discloses copolymers of acrylsulfonates such as AMPS, open-chain or cyclic N-vinylamides, amides of acrylic or methacrylic acid, vinylimidazolyl compounds and olefinically unsaturated compounds that have hydroxy or alkoxy residues. The copolymer is cross-linked through the use of 5-25 wt% doubly olefinically unsaturated compounds as additional monomers.

[0008]

DE-A-31 44 770 discloses copolymers of acryl- or methacrylamide, styrenesulfonates and N-vinylamides. The latter can be cyclic or open chain, but simultaneous use of cyclic and open-chain N-vinylamides is not disclosed.

[0009]

EP-A-0 141 327 discloses copolymers of (meth)acrylic acid or its derivatives, acrylsulfonates such as AMPS and N-vinylamides. Here, too, the N-vinylamides can be cyclic or open-chain, but both cannot be present in the same copolymer.

[0010]

The large number of compounds that have been developed makes it clear that formulating an optimum cement grout is always problematic. With the individual parameters that are specified by the type of cementation, the necessary parameters have to be adjusted to acceptable values with additives. The large number of compounds that have developed for reducing water loss points up how problematic it is in most cases to provide a required water release without significantly increasing viscosity, to adjust the setting time in accordance with requirements, and to minimize sedimentation. The water-loss reducing polymers that are known at the present time more or less significantly increase the viscosity of the cement grout, which for the most part has high density. For the cement grout to have good pumpability, however, the viscosity must be kept low. It should be possible to pump at a rate that allows turbulent flow. Only under these conditions does complete displacement of the drilling fluid take place. This is a prerequisite for good cementation. In the case of slanted drilling, mud can be thoroughly displaced only by strong turbulent flow.

[0011]

High-density salt solutions that compensate formation pressure are used for completion of oil and gas wells. Infiltration into the formation must be kept to a minimum in this case. However, hydroxyethylcelluloses are not suitable for the temperatures of over 200°C that arise and for the high salinities and densities due to CaCl_2 and CaBr_2 .

[0012]

In view of the prior art, the task that is to be solved with this invention was to find copolymers suitable for use in drilling fluids that can be used in a broader temperature range than in the prior art. The copolymers in accordance with the invention should no longer have the thermal instability known from the prior art. Another task was that the copolymers should exhibit

more uniform improved flow behavior for drilling fluid after mixing and after aging, compared to the prior art, in the temperature range in question, from about 130°C up to over 200°C. This invention should therewith solve the problem arising in the prior art of uneven rheological properties of a drilling fluid after mixing and after aging, especially in the temperature range of 130°C up to over 200°C, which is expressed in elevated or varying plastic viscosities, flow limits and gel strengths.

[0013]

Surprisingly, it was found that copolymers free of doubly unsaturated ammonium compounds, which are formed of structural units that derive from AMPS, an open-chain N-vinylamide and a cyclic N-vinylamide, solve this task. The task is additionally solved by those copolymers that contain certain acyl derivatives in addition to the said components.

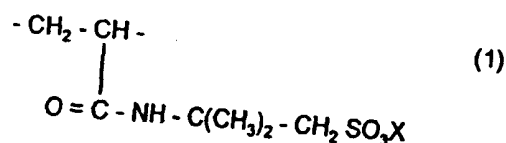
[0014]

The object of the invention thus consists of water-soluble copolymers consisting of the following components:

- A) 5-95 wt% divalent structural units that derive from acryloamidopropenylmethylenesulfonic acid or its salts,
 - B) 1-45 wt% divalent structural units that derive from open-chain N-vinylamides,
 - C) 1-45 wt% divalent structural units that derive from cyclic N-vinyl-substituted amides, and optionally
 - D) 0-50 wt% of another comonomer selected from the group acrylamide, acrylic acid or acrylonitrile,
- where components A through C and optionally D add up to 100 wt%.

[0015]

Component A of the copolymers consists of structural units of formula 1

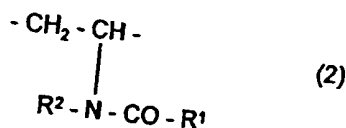


[0016]

These units derive from AMPS or its salts. X can mean hydrogen or Li^+ , Na^+ , K^+ or NH_4^+ . If the copolymer contains only the components A, B and C, the fraction of component A is preferably 60-90 wt%. If the copolymer also contains a component D, the amount of component A is preferably 50-90 wt%.

[0017]

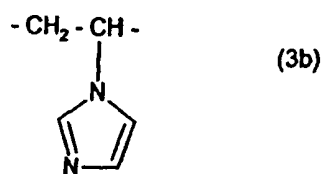
Component B of the copolymer in general consists of structural units of formula 2



in which R^1 and R^2 mean H or alkyl residues. R^1 and R^2 independently preferably stand for H or C_1 - C_4 alkyl residues. They especially mean, independent of one another, hydrogen, methyl or ethyl. Especially preferred structural units of formula 2 are ones with R^1 and $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ and $\text{R}^2 = \text{H}$, and $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3$. In another preferred embodiment, the copolymer contains between 5 and 15 wt% structural units of formula 2.

[0018]

Component C of the copolymer consists of structural units that derive from cyclic amides that have a vinyl residue on the amide nitrogen. The cyclic compounds are either aromatic

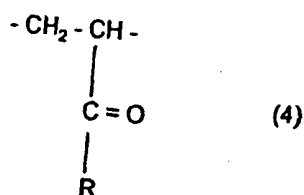


[0022]

In another preferred embodiment of the invention, the copolymer contains 5-10 wt% structural units of formula 3.

[0023]

In a preferred embodiment, the copolymer also contains a component D. Component D consists of structural units of formula 4



in which R stands for -CN, COOX (X = H or a monovalent cation) or -CONR⁵. R⁵ has the meaning of hydrogen or C₁-C₄ alkyl, preferably hydrogen. If the copolymer contains component D, the amount of it is preferably under 20 wt%, especially preferably 5-10 wt%.

[0024]

Preferred copolymers have molecular weights from 50,000 to 5,000,000, especially 200,000 to 3,000,000, particularly 500,000 to 1,500,000 units.

[0025]

The copolymers in accordance with the invention are free of doubly olefinically unsaturated ammonium compounds. The polymers in accordance with the invention are preferably also free of other doubly or multiply olefinically unsaturated compounds that can contribute to cross-linking through further polymerizations.

[0026]

The copolymers in accordance with the invention can be produced by solution polymerization, bulk polymerization, emulsion polymerization, inverse emulsion polymerization, precipitation polymerization or gel polymerization.

[0027]

Preferably, the polymerization is carried out as solution polymerization in water or as precipitation polymerization.

[0028]

If the polymerization is carried out in a water-miscible organic solvent, one generally operates under the conditions of precipitation polymerization. In this case, the polymer is obtained directly in solid form and can be isolated by distilling the solvent out or vacuum filtration and drying.

[0029]

In particular, water-soluble alkanols, namely ones with 1-4 C atoms like methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-, sec- and isobutanol, but preferably tert-butanol, are possibilities as water-miscible organic solvents that are suitable for conducting the preparation process in accordance with the invention.

[0030]

The water content of the lower alcohols that are used as solvents in this case should not exceed 6 wt%, since otherwise clumping can arise during polymerization. Preferably, the preparation is carried out at a water content of 0-3 wt%.

[0031]

The amount of solvent to be used is guided to a certain degree by the kind of comonomers that are used. As a rule, 200-1000 g of solvent is used per 100 g total monomers.

[0032]

If the polymerization is carried out in an inverse emulsion, the aqueous monomer solution is emulsified in a known way in a water-immiscible organic solvent like cyclohexane, toluene, xylene, heptane or high-boiling gasoline fractions, while adding 0.5-8 wt%, preferably 1-4 wt%, known emulsifiers of W/O type and carrying out polymerization with conventional radical-forming initiators.

[0033]

The principle of inverse emulsion polymerization is known from US-3,284,393. In this method, water-soluble monomers or mixtures of monomers are polymerized under heat to high-molecular copolymers, by first emulsifying the monomers or aqueous solutions of monomers, while adding water-in-oil emulsifiers, in a water-immiscible organic solvent that forms the continuous phase, and heating this emulsion in the presence of radical initiators. The comonomers that are to be used can be emulsified as such in the water-immiscible organic solvent, or they can be used in the form of an aqueous solution that contains between 100 and 5 wt% comonomers and 0-95 wt% water, where the composition of the aqueous solution is a matter of the solubility of the comonomers in water and the intended polymerization temperature. The ratio between water and the monomer phase can be varied over wide limits, and as a rule, is 70:30 to 30:70.

[0034]

To emulsify the monomers in the water-immiscible organic solvent to form a water-in-oil emulsion, 0.1-10 wt%, with respect to the oil phase, of a water-in-oil emulsifier is added to the mixtures. Preferably, emulsifiers that have a relatively low HLB value are used. The HLB value is a measure of the hydrophobicity and hydrophilicity of surfactants and emulsifiers (Griffin, J. Soc. Cosmetic Chemists 1, (1950), 311). Substances with low HLB values, for instance under 10, are generally good water-in-oil emulsifiers.

[0035]

In principle, any inert water-insoluble liquid, i.e., any hydrophobic organic solvent, can be used as the oil phase. In general, one uses within the scope of this invention hydrocarbons whose boiling point lies in the range from 120 to 350°C. These hydrocarbons can be saturated, linear or branched paraffin hydrocarbons, as occur principally in petroleum fractions, and these hydrocarbons can contain the usual amounts of naphthenic hydrocarbons. However, aromatic hydrocarbons such as toluene or xylene as well as mixtures of the hydrocarbons mentioned above can be used as the oil phase. Preferably, a mixture of saturated normal and isoparaffin

hydrocarbons that contains up to 20 wt% naphthenes is used. A detailed description of the method can be found, for example, in DE-A-1 089 173 and in US-3,284,393 and 3,624,019.

[0036]

Copolymers with molecular weights over 1,000,000 are obtained when the polymerization is carried out in an aqueous solution by the method of the so-called gel polymerization. In this case, 15-60 wt% solutions of the comonomers are polymerized with known appropriate catalysts without mechanical mixing, employing the Tromsdorff-Norrish effect (Bios Final Rep. 363, 22; Macromol. Chem. 1, 169/1947).

[0037]

The copolymers in accordance with the invention that are prepared in this way, which are in the form of aqueous gels, can be dissolved directly in water after mechanical size reduction with appropriate equipment, and are thus available for use. However, they can also be produced in solid form by removal of the water by well-known drying processes, and then not used until they are redissolved in water.

[0038]

The polymerization reactions can be carried out in the temperature range between -60 and 200°C, preferably between 10 and 120°C, and the process can be carried out both under normal pressure and at elevated pressure. As a rule, the polymerization is carried out in a protective gas atmosphere, preferably under nitrogen.

[0039]

High-energy electromagnetic or particle radiation or the conventional chemical polymerization initiators can be used as described in DE-C-13 01 566 as the reducing component to initiate polymerization, for example, organic peroxides like benzoyl peroxide, tert-butyl hydroperoxide, methyl ethyl ketone peroxide, cumene hydroperoxide, azo compounds like azodiisobutyronitrile or 2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride and inorganic peroxy compounds like $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ or $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ or H_2O_2 , optionally in combination with reducing agents like sodium hydrogen sulfite or iron II sulfate, or redox systems that contain an aliphatic or aromatic sulfinic acid like benzenesulfinic acid and toluenesulfinic acid, or derivatives of these acids such as Mannich adducts of sulfinic acid, aldehydes and amino compounds. As a rule, 0.03-2 g of the polymerization inhibitor is used per 100 g total monomers.

[0040]

Optionally, small amounts of so-called moderators, which harmonize the course of the reaction by flattening out the reaction rate-time diagram, are added to the polymerization batches. They improve the reproducibility of the reaction and thus allow uniform products with narrow molecular weight distribution and high chain length to be produced. Examples of suitable moderators of this type are nitrilotrispropionylamide or monoalkylamines, dialkylamines or trialkylamines such as dibutylamine. Such moderators can also be used with advantage in the production of the copolymers in accordance with the invention. In addition, the so-called regulators, which adjust the molecular weight of the produced polymers by targeted chain termination, can be added to the polymerization batches. Known regulators that may be used are, for example, alcohols like methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butanol and amyl alcohol, alkyl mercaptans such as dodecylmercaptan and tert-dodecylmercaptan, isooctylthioglycolate, and some halogen compounds such as tetrachlorocarbon, chloroform and methylene chloride.

[0041]

The copolymers in accordance with the invention are excellently suitable as auxiliary agents for drilling fluids. They exhibit a very good protective colloid effect both at high temperatures and at high electrolyte concentrations and correspond to the prior art with regard to electrolyte stability and resistance to aging. They are considerably superior to the mixed polymers known from US-3,629,101, US-4,048,077 and US-4,309,523 with regard to the press water reducing action and in their rheological behavior after mixing and aging over the entire temperature range of 130 to over 200°C.

[0042]

The mixed polymers in accordance with the invention are preferably used in concentrations of 0.5-40 kg/m³, preferably 3-30 kg/m³, for the formulation of aqueous drilling fluids. The aqueous drilling fluids chiefly contain bentonites for increasing viscosity and sealing drilled formations. Barites, chalk and iron oxides are added to increase the density of the drilling muds.

[0043]

Bentonite, barites, chalk and iron oxide can be added to the drilling fluids by themselves or in various mixture ratios. The limiting factor from above is the rheological properties of the drilling muds.

[0044]

The preparation and use of the polymers in accordance with the invention are illustrated by the following examples.

Example 1

[0045]

600 mL tert-butanol are present in a 2-L polymerization flask equipped with stirrer, reflux condenser, dropping funnel, gas inlet tube and electrically heated water bath, and 77.5 g AMPS are suspended in the tert-butanol while stirring, after which 8.5 L NH_3 gas are supplied and then 7.5 g acrylamide, 7.5 g N-vinyl-N-formamide and 7.5 g N-vinylpyrrolidone are added. While feeding nitrogen, the reaction mixture is heated to 50°C by means of the electrically heated water bath and 1.0 g azobisisobutyronitrile is added. After an induction time of about 2 h, the polymerization starts, the reaction temperature rises to 70°C , and the polymer precipitates out. The mixture is heated for another 2 h at 80°C , and a viscous suspension is formed. The polymer can be isolated by vacuum filtration and drying under a vacuum at 50°C . However, the solvent can also be distilled out of the reaction mixture directly at reduced pressure. The polymer is obtained in the form of a white light powder that is readily soluble in water. Its Fikentscher K value is 170.

[0046]

The copolymers in Table 1 can also be produced by this procedure.

[0047]

The following abbreviations are used in Tables 1 and 2:

AM:	Acrylamide
VIMA:	N-Vinyl-N-methylacetamide
AMPS:	2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (3), where the superscripts mean 1-the NH_4 salt 2-the dimethyl- β -hydroxyethylammonium salt 3-the K salt 4-the Na salt.
VF:	Vinylformamide
NVP:	N-Vinylpyrrolidone
NVI:	N-Vinylimidazole

[0048]

In the column "Catalysts"

A: Ammonium peroxodisulfate

B: Ammonium peroxodisulfate + dibutylammonium chloride

C: Azoisobutyronitrile

erf. In accordance with the invention

vergl. Comparison example

Table 1

①		②		③ Monomerenzusammensetzung				④	⑤	⑥
Nr.	K-Wert	AMPS	VF	VIMA	NVP	NVI	AM	Katalys.	Reaktionsmedium	Bem.
2	160	85 ¹	7,5		7,5			C	tert. But.	erf.
3	155	82,5 ¹	5		5		7,5	C	tert. But.	erf.
4	162	90 ¹	5		5			C	tert. But.	erf.
5	158	85 ¹	5		5		5	C	tert. But.	erf.
6	170	85 ¹	5			5	5	C	tert. But.	erf.
7	175	80 ¹	10		10			C	tert. But.	erf.
8	162	75 ¹	10		10		5	C	tert. But.	erf.
9	159	72,5 ¹	10		10		7,5	C	tert. But.	erf.
10	165	70 ¹	10		10		10	C	tert. But.	erf.
11	154	80 ¹	5		5		10	C	tert. But.	erf.
12	170	65 ¹		20			15	C	tert. But.	vergl.
13	160	77,5			15		7,5	C	tert. But.	vergl.
14	162	77,5	15				7,5	C	tert. But.	vergl.
15	165	80 ¹		20				C	tert. But.	vergl.
16	161	85	15					C	tert. But.	vergl.
17	163	85			15			C	tert. But.	vergl.

⑦

Key: 1 No.
 2 K value
 3 Monomer composition
 4 Catalyst
 5 Reaction medium
 6 Comment
 7 tert-Butyl

Example 18

[0049]

200 mL water are present in demineralized form in the equipment described in Example 1 and 35 mL aqueous ammonia solution (25%) are added, after which 77.5 g AMPS are added under stirring while supplying a weak N₂ flow, and after a clear solution has been obtained, 7.5 g acrylamide, 7.5 g N-vinylformamide and 7.5 g vinylpyrrolidone are added. The pH of the solution is 8.0. The polymerization is initiated at 23°C by adding 10 mL of a 0.5% aqueous ammonium peroxydisulfate solution. After an induction period of about 40 min, the polymerization begins, the temperature rises to 42°C, and the reaction mixture becomes viscous. The mixture is heated for another 2 h at 80°C.

[0050]

One obtains a clearly highly viscous solution with a Fikentscher K value of 210, which can be added directly for use as a drilling fluid additive or as an additive to cement grouts.

[0051]

The copolymers listed in Table 2 below can be synthesized analogously.

Table 2

Nr.	①	K-Wert ②	③ Monomerenzusammensetzung				
			AMPS	VF	NVP	NVI	AM
19		190	85 ¹	7,5	7,5		
20		155	82,5 ²	5	5		7,5
21		210	90 ³	5	5		
22		198	85 ⁴	5	5		5
23		205	85 ⁴	5		5	5
24 (Vergl.)		154	75	7,5	7,5		10 ^{**}

Note: **: contains DADMAC (diallyldimethylammonium chloride) instead of AM (acrylamide)

Key: 1 No.
2 K value
3 Monomer composition

[0052]

In the following examples, mixed polymers in accordance with the invention are compared with known mixed polymers in a barite-weighted seawater drilling fluid containing 3% KCl and having a specific weight of 2.1 kg/L. The amount used in each case was 2.5 wt%.

[0053]

The quality of flushing and thus the efficacy of the additives are evaluated by the following criteria:

- a) Fluid loss after 30 min in an HTHP filter press at 150°C and pressure of 500 psi (~35 bar) after 16 or 66 h of dynamic aging of the drilling fluid in a roller oven at 130°C, 150°C, 170°C, 185°C and 200°C,
- b) Rheology (apparent viscosity (App. Visc.), yield point (YP), gel strengths after 10 sec (10") and 10 min (10')) measured in a Fann-35 rotary viscosimeter after mixing and after 16 or 66 h of dynamic aging in a roller oven at 130, 150, 170, 185 and 200°C.

[0054]

The following additives were used for the tests:

- A) Mixed polymer (in accordance with the invention) consisting of 77.5 wt% AMPS, 7.5% N-vinylformamide, 7.5% N-vinylpyrrolidone and 7.5% acrylamide as in Example 1
- B) Mixed polymer (in accordance with the invention) consisting of 85% AMPS, 7.5% N-vinylformamide and 7.5% N-vinylpyrrolidone as in Example 2
- C) Mixed polymer consisting of 87.5% AMPS, 15% N-vinylformamide and 7.5% acrylamide (Comparison Example 14)
- D) Mixed polymer consisting of 87.5% AMPS, 15% N-vinylpyrrolidone and 7.5% acrylamide (Comparison Example 13)
- E) Mixed polymer consisting of 85% AMPS and 15% NVP (Comparison Example 17)
- F) Mixed polymer consisting of 65% AMPS, 20% N-vinyl-N-methylacetamide and 15% acrylamide (Comparison Example 12)
- G) Mixed polymer consisting of 80% AMPS and 20% N-vinylmethylacetamide (Comparison Example 15)
- H) Mixed polymer consisting of 75% AMPS, 7.5% N-vinylformamide, 7.5% N-vinylpyrrolidone and 10% DADMAC (Comparison Example 24).

G	Fluid loss (ml)		86	88	60	38	19,5
	App. Visc. (cP)	83	74	80	105	76	64
	YP	46	26	50	80	21	6
	10" Gelst. (4)	40	8	56	78	6	3
	10' Gelst. (4)	74	8	81	80	9	5
						16N/185°C	
H	Fluid loss (ml)		42	51	80	>150	>150
	App. Visc. (cP)	74	83	73	60	48	33
	YP (lb/100 ft ²)	25	29	32	24	10	11
	10" Gelst. (4)	6	9	10	12	18	23
	10' Gelst. (4)	13	15	17	20	35	40

Key: 1 Mixed polymer
 2 Aging/h
 3 before
 4 gel strength

[0055]

The test results show the superiority of the polymers A and B in accordance with the invention compared to the Comparison Examples C, D and E and the known polymers F and G that represent the prior art, with regard to uniform rheological properties of the drilling fluid after mixing and after aging over the temperature range of 130-200°C. Polymers A and B in accordance with the invention also have a clearly wider temperature range than F and G with respect to their effect as fluid loss additives. Compared to Comparison Example H, which additionally contains DADMAC as comonomer, the polymers A and B in accordance with the invention have a clearly higher thermal stability, as shown by the values for the HTHP press water loss and gel strengths, which increase sharply starting with 150°.

[0056]

If copolymers in accordance with the invention are added to conventional deep hole cement grouts, products are obtained with considerably improved flow and sealing properties and with lower water loss.

[0057]

In this case, the polymers in accordance with the invention produced either as in Example 1 or Example 18, used in amounts of 0.1-2.0 wt%, with respect to the cement that is used, are added to cement grouts of conventional composition which contain, with respect to deep hole cement of "class G," for example, 44 wt% water, 0.1-2.0 wt% of a commercial disperser for deep hole cement, and optionally retardant or accelerator and other additives. According to requirements, the cement grout can be mixed with synthetic seawater or with NaCl solutions of various densities up to saturation, instead of using water.

[0058]

The quality of the cement grouts produced with the polymers in accordance with the invention is evaluated in accordance with API spec 10. For example, with the polymers as in Examples 7 and 22, cement grouts are obtained with advantageously low plastic viscosity, low water loss and setting times in a temperature range of 60-200°C that can be regulated according to requirements.

[0059]

For completion and clearing fluids, for example, CaCl_2 (max 1.40 g/cm³), CaBr_2 (max 1.71 g/cm³) or $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$ (max 1.81 g/cm³) solutions, which have to have low water loss even at higher temperatures, are used. The polymer as in Example 21, for example in a salt solution of density 1.80 g/cm³ containing 19.2 wt% CaBr_2 and 15.2 wt% CaCl_2 , tested in accordance with API Code 29 at a rate of use of 50 g/L at 20°C, gives a water loss of 25 cm³, and losses of 9.5 and 10.5 cm³, respectively, after 17 h aging at 100°C or 15 h aging at 150°C.

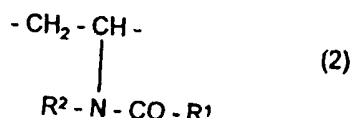
Claims

1. Water-soluble copolymers consisting of the following components:
 - A) 5-95 wt% divalent structural units that derive from acryloamidopropenylmethylenesulfonic acid or its salts,
 - B) 1-45 wt% divalent structural units that derive from open-chain N-vinylamides,
 - C) 1-45 wt% divalent structural units that derive from cyclic N-vinyl-substituted amides, and optionally
 - D) 0-50 wt% of another comonomer selected from the group acrylamide, acrylic acid or acrylonitrile,
 where the components A through C and optionally D add up to 100 wt%.

2. Copolymers as in Claim 1, characterized by a content of 60-90 wt% of components A, 5-20 wt% of components B and 5-20 wt% of components C.

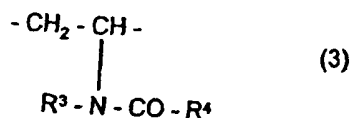
3. Copolymers as in Claim 1, characterized by a content of 50-90 wt% of components A, 5-20 wt% of component B, 5-20 wt% of component C and 5-20 wt% of component D.

4. Copolymers as in one or more of Claims 1-3, characterized by the fact that component B is a compound of formula 2



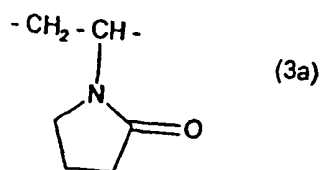
with R^1 and $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ or $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ and $\text{R}^2 = \text{H}$.

5. Copolymers as in one or more of Claims 1-4, characterized by the fact that component C is a compound of formula 3



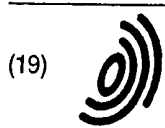
in which R^3 and R^4 form a ring of 5, 6 or 7 atoms, including the -N-CO group, where R^3 and R^4 contain only carbon atoms.

6. Copolymers as in Claim 5, characterized by the fact that component C is a structural unit of formula 3a



7. The use of copolymers as in one or more of Claims 1-6 in aqueous drilling fluids, where the drilling fluids contain $0.5\text{-}40\text{ kg/m}^3$ of the copolymers.

8. The use of copolymers as in one or more of Claims 1-6 in cement grouts for deep hole cementation, where the cement grouts contain $0.1\text{-}1\text{ wt\%}$ of the copolymers with respect to the amount of cement used.



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 033 378 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.09.2000 Patentblatt 2000/36

(51) Int. Cl.⁷: **C08F 220/58**, C08F 226/02,
C09K 7/02, E21B 33/138

(21) Anmeldenummer: 00103300.0

(22) Anmeldetag: 18.02.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 03.03.1999 DE 19909231

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Heler, Karl Heinz Dr.
60598 Frankfurt am Main (DE)
- Morschhäuser, Roman, Dr.
55122 Mainz (DE)
- Tardi, Aranka
63543 Neuberg (DE)
- Weber, Susanne
65239 Hochheim (DE)
- Botthof, Gernold
36326 Antriftal (DE)

(54) **Copolymere und ihre Verwendung als Bohrhilfsmittel**

(57) Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche Copolymere ohne Vernetzung, bestehend aus folgenden Komponenten:

A 5 — 95 Gew.-% bivalente Struktureinheiten, die sich von Acrylamidopropenylmethylsulfonsäure oder deren Salzen ableiten

B 1- 45 Gew.-% bivalente Struktureinheiten, die sich von offenkettigen N-Vinylamiden ableiten

C 1 — 45 Gew.-% bivalente Struktureinheiten, die sich von ringförmigen N-vinylsubstituierten Amiden ableiten,

sowie gegebenenfalls

D 0 — 50 Gew.-% eines weiteren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Acrylsäure oder Acrylnitril,

wobei die Komponenten A bis C und gegebenenfalls D sich zu 100 Gew.-% addieren.

EP 1 033 378 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Copolymere sowie ihre Verwendung als Additive in Bohrspülungen, zur Zementierung, als completion und workover fluid sowie zum water shut-off.

5 [0002] Bei Tiefbohrungen zur Erschließung von Erdöl- oder Erdgaslagerstätten ist die Verwendung von Bohrspülungen und Zementschlämmen seit langem bekannt. Bohrspülungen haben die Aufgabe, die erbohrten Gesteinssplitters und das sogenannte Bohrklein zutage zu fördern, den Meißel und das Bohrgestänge zu schmieren, poröse Gesteinsschichten abzudichten und durch hydrostatischen Druck den Lagerstättendruck zu kompensieren. Bohrspülungen müssen aus dem letztgenannten Grund ein erhöhtes spezifisches Gewicht besitzen. Dies erreicht man durch Zusatz
10 von vorzugsweise Schwerspat, Salzen oder Tonen. Weitere wichtige Merkmale der Bohrspülungen sind Temperaturbeständigkeit und geeignete Fließeigenschaften, die von Elektrolyt-Konzentrationsänderungen nur wenig beeinflusst werden. Die verbreitetsten Additive zur Steuerung der Viskosität und des Wasserverlustes von Bohrspülungen sind Polymere wie Stärke und Stärkeether wie Carboxymethylstärke, Carboxymethylcellulose und Carboxymethylhydroxyethylcellulose. Diese verlieren jedoch bei Temperaturen oberhalb ca. 120 °C (Stärke und Derivate) bzw. 140 — 150 °C
15 (Carboxymethylcellulose und Carboxymethylhydroxyethylcellulose) ihre Wirkung. Seit den fünfziger Jahren finden Copolymere des Typs Acrylamid/Acrylate, die auch bei Temperaturen bis über 200 °C stabil sind, vorwiegend in salzfreien Bohrspülungen Anwendung. In den siebziger Jahren wurden salzstabile Mischpolymere mit Monomeren entwickelt (US-3,629,101, US-4,048,077, US-4,309,523), welche Sulfogruppen enthalten und bis über 200°C stabil sind.

[0003] Als Bohrlochflüssigkeiten bei Tiefbohrungen nach Erdöl oder Erdgas kommen ferner Zementschlämme und
20 Komplettierungsflüssigkeiten zum Einsatz. Nachdem das Bohrloch eine bestimmte Tiefe erreicht hat, werden Eisenrohre, sogenannte Futterrohre, in das Bohrloch eingebracht, durch deren Hohlraum der Meißel zum Abbohren der nächst tieferen Gesteinsschichten geführt wird. Zu diesem Zweck müssen die Futterrohre fixiert werden, d.h. in den Hohlraum zwischen dem Gebirge und den Außenwänden der Futterrohre, den sogenannten Ringraum, muß ein Zementschlamm eingepumpt werden, der zu einem festen Gestein aushärtet. Der sich bildende Zementstein muß
25 undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten sein, damit kein Gas und/oder Öl aus der Trägerformation in andere Formationen oder bis zur Oberfläche fließen kann. An den zu verpumpenden Zementschlamm werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Er soll gut pumpbar sein, d.h. möglichst niedrig viskos, und trotzdem keine Entmischung zeigen. Die Wasserabgabe des Zementschlammes an das poröse Gebirge soll niedrig sein, damit sich an der Bohrlochwand keine dicken Filterkuchen bilden, die den Pumpdruck aufgrund der Ringraumverengung so stark erhöhen würden, daß das
30 poröse Gebirge aufreißt. Außerdem würde der Zementschlamm bei zu hoher Wasserabgabe nicht vollständig abbinden und für Gas und Öl durchlässig werden. Andererseits muß der sich bildende Zementmantel im Ringraum möglichst schnell bestimmte Festigkeiten erreichen, und beim Abbinden darf keine Schrumpfung auftreten, die zu Fließkanälen für Gas, Öl und Wasser führt. Eine optimale Einstellung der Zementschlamm Eigenschaften ist nur durch Additive möglich.

35 [0004] Die wichtigsten Additive zur Regulierung des Abbindens sind Verzögerer, Beschleuniger, Dispergatoren zur Verflüssigung und Wasserverlustreduzierer. Teilweise haben diese Additive mehr als eine Funktion. Dispergatoren wie Lignosulfonate und Polymethylnaphthalinsulfonate verzögern die Abbindung und setzen den Wasserverlust etwas herab. Manche Wasserverlustreduzierer verzögern die Abbindung und erhöhen drastisch die Viskosität.

[0005] Als wirksame Wasserverlustreduzierer von Zement- und Gipschlämmen werden die verschiedensten Polymere, Mischpolymere und Kombinationen davon in der Praxis eingesetzt.

[0006] EP-A-0 483 638 offenbart Copolymere aus Acrylamidpropenylmethylensulfonsäure (AMPS), offenkettigen und ringförmigen N-Vinylamiden sowie zweifach olefinisch ungesättigten Ammoniumverbindungen. Durch diese Monomerkombination werden Copolymere erhalten, die unter Umständen vernetzt sind, und die eine für bestimmte Anwendungen nur unzureichende thermische Stabilität aufweisen.

45 [0007] WO-83/02449 offenbart Copolymere aus Acrylsulfonaten wie beispielsweise AMPS, offenkettigen oder ringförmigen N-Vinylamiden, Amiden der Acryl- oder Methacrylsäure, Vinylimidazolyverbindungen und olefinisch ungesättigten Verbindungen, die Hydroxy- oder Alkoxyreste tragen. Das Copolymer ist durch die Verwendung von 5 bis 25 Gew.-% zweifach olefinisch ungesättigter Verbindungen als weitere Monomere vernetzt.

[0008] DE-A-31 44 770 offenbart Copolymere aus Acryl- oder Methacrylamid, Styrolsulfonaten und N-Vinylamiden. Letztere können ringförmig oder offenkettig sein, aber eine gleichzeitige Verwendung der ringförmigen und offenkettigen N-Vinylamide wird nicht offenbart.

[0009] EP-A-0 141 327 offenbart Copolymere aus (Meth)Acrylsäure oder deren Derivaten, Acrylsulfonaten wie beispielsweise AMPS und N-Vinylamiden. Auch hier können die N-Vinylamide ringförmig oder offenkettig sein, jedoch nicht beides im gleichen Copolymer.

55 [0010] Die Vielzahl der entwickelten Verbindungen macht deutlich, daß es stets problematisch ist, einen optimalen Zementschlamm zu formulieren. Bei durch den Typ der Zementation vorgegebenen Einzelparametern müssen die nötigen Eigenschaften mit Additiven auf akzeptable Werte eingestellt werden. Die hohe Zahl der entwickelten Verbindungen für die Reduzierung des Wasserverlustes zeigt an, wie problematisch es meist ist, eine geforderte Wasserabgabe

einzustellen, ohne die Viskosität wesentlich zu erhöhen, die Abbindezeit gemäß Anforderung einzustellen und die Sedimentation zu minimieren. Die bisher bekannten wasserverlustreduzierenden Polymere erhöhen mehr oder weniger stark die Viskosität der Zementschlämme, welche zumeist eine hohe Dichte besitzen. Für eine gute Verpumpbarkeit der Zementschlämme muß die Viskosität jedoch niedrig gehalten werden. Es soll eine Pumprate möglich sein, die eine turbulente Strömung ermöglicht. Nur unter diesen Bedingungen findet eine vollständige Verdrängung der Bohrspülung statt. Dies ist Voraussetzung für eine gute Zementation. Bei geeigneten Bohrungen läßt sich die Spülung nur durch eine starke turbulente Strömung gut verdrängen.

[0011] Für die Fertigstellung (Komplettierung) von Erdöl- und Erdgassonden werden Salzlösungen hoher Dichte verwendet, die den Lagerstättendruck kompensieren. Dabei muß deren Infiltration in die Lagerstätte minimal gehalten werden. Hydroxyethylcellulosen sind jedoch für die dabei auftretenden Temperaturen bis über 200°C und die hohen Salinitäten und Dichten mittels CaCl_2 und CaBr_2 nicht geeignet.

[0012] Im Hinblick auf den Stand der Technik bestand die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe darin, Copolymere mit der Eignung zur Verwendung in Bohrspülungen aufzufinden, die in einem gegenüber dem Stand der Technik erweiterten Temperaturbereich einsetzbar sind. Die erfindungsgemäßen Copolymeren sollen die aus dem Stand der Technik bekannte thermische Instabilität nicht mehr aufweisen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, daß die Copolymere ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes, gleichmäßigeres Fließverhalten der Bohrspülung nach deren Anmischung sowie nach Beanspruchung (Alterung) in dem in Frage kommenden Temperaturbereich von ca 130°C bis über 200°C zeigen sollten. Die vorliegende Erfindung sollte damit das im Stand der Technik auftretende Problem der ungleichmäßigen rheologischen Eigenschaften der Bohrspülung nach dem Anmischen und nach Beanspruchung (Alterung), insbesondere im Temperaturbereich zwischen 130°C bis über 200°C lösen, welches sich in erhöhten bzw. schwankenden plastischen Viskositäten, Fließgrenzen und Gelstärken äußert.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, daß von doppelt ungesättigten Ammoniumverbindungen freie Copolymere, die aus Struktureinheiten aufgebaut sind, welche sich von AMPS, einem offenkettigen N-Vinylamid und einem ringförmigen N-Vinylamid ableiten, diese Aufgabe lösen. Die Aufgabe wird weiterhin auch von solchen Copolymeren gelöst, die zusätzlich zu den genannten Bestandteilen bestimmte Acrylderivate enthalten.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind somit wasserlösliche Copolymere, bestehend aus folgenden Komponenten:

A 5 — 95 Gew.-% bivalente Struktureinheiten, die sich von Acrylamidopropenylmethylsulfonsäure oder deren Salzen ableiten

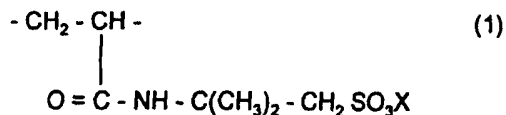
B 1- 45 Gew.-% bivalente Struktureinheiten, die sich von offenkettigen N-Vinylamiden ableiten

C 1 — 45 Gew.-% bivalente Struktureinheiten, die sich von ringförmigen N-vinylsubstituierten Amiden ableiten, sowie gegebenenfalls

D 0 — 50 Gew.-% eines weiteren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Acrylsäure oder Acrylnitril,

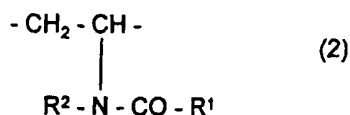
wobei die Komponenten A bis C und gegebenenfalls D sich zu 100 Gew.-% addieren.

[0015] Bei der Komponente A der Copolymeren handelt es sich um Struktureinheiten der Formel 1



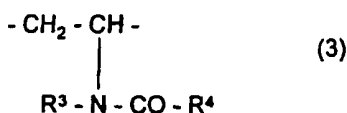
[0016] Diese leiten sich von AMPS oder deren Salzen ab. X kann Wasserstoff oder Li^+ , Na^+ , K^+ oder NH_4^+ bedeuten. Enthält das Copolymer nur die Komponenten A, B und C so beträgt der Anteil der Komponente A vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%. Enthält das Copolymer auch eine Komponente D, so beträgt der Anteil der Komponente A vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%.

[0017] Bei der Komponente B des Copolymeren handelt es sich im allgemeinen um Struktureinheiten der Formel 2



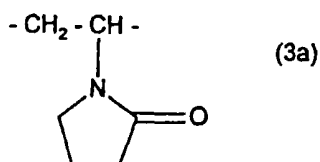
10 worin R¹ und R²H oder Alkylreste bedeuten. R¹ und R² stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für H oder C₁-C₄-Alkylreste. Sie bedeuten insbesondere unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl. Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel 2 sind solche mit R¹, R² = H, R¹ = CH₃ und R² = H, sowie R¹, R² = CH₃. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer zwischen 5 und 15 Gew.-% Struktureinheiten der Formel 2.

15 **[0018]** Bei der Komponente C des Copolymeren handelt es sich um Struktureinheiten, die sich von cyclischen Amiden ableiten, die am Amid- Stickstoffatom einen Vinylrest tragen. Bei den cyclischen Verbindungen handelt es sich entweder um aromatische Verbindungen oder um gesättigte Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der Komponente C um Struktureinheiten der Formel 3



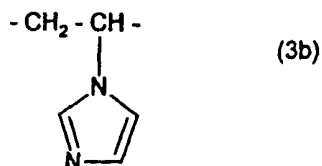
worin R³ und R⁴ unter Einschluß der —N-CO-Gruppe einen Ring mit 5, 6, 7 oder 8 Ringatomen bilden. Bevorzugt sind Ringe mit 5, 6 oder 7 Ringatomen. R³ und R⁴ können Heteroatome umfassen, vorzugsweise umfassen sie nur Kohlenstoffatome.

30 [0019] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht Formel 3 für eine Struktureinheit der Formel 3a



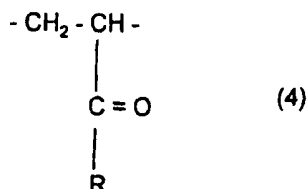
[0020] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Formel 3 für N-Vinylcaprolactam.

[0021] Ist die Komponente C von einer aromatischen Stickstoffverbindung der Formel 3a oder 3b abgeleitet, so handelt es sich in einer besonders bevorzugten Ausführungsform um eine Struktureinheit der Formel 3b



[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Copolymer 5 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten der Formel 3.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer noch eine Komponente D. Dabei handelt es sich um Struktureinheiten der Formel 4



in der R für -CN, COOX (X = H oder einwertiges Kation) oder $-\text{CONR}^5_2$ steht. R^5 hat die Bedeutung Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff. Enthält das Copolymer eine Komponente D, so liegt deren Anteil vorzugsweise unter 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 — 10 Gew.-%.

[0024] Bevorzugte Copolymere haben Molekulargewichte von 50.000 bis 5.000.000, insbesondere 200.000 bis 3.000.000, speziell 500.000 bis 1.500.000 Einheiten.

[0025] Die erfindungsgemäßen Copolymere sind frei von zweifach olefinisch ungesättigten Ammoniumverbindungen. Die erfindungsgemäßen Copolymere sind vorzugsweise auch frei von anderen zwei- oder mehrfach olefinisch ungesättigten Verbindungen, die durch weitere Polymerisationen eine Vernetzung herbeiführen können.

[0026] Die erfindungsgemäßen Copolymere können nach den Verfahren der Lösungspolymerisation, Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, inversen Emulsionspolymerisation, Fällungspolymerisation oder Gelpolymerisation hergestellt werden.

[0027] Vorzugsweise wird die Polymerisation als Lösungspolymerisation in Wasser oder als Fällungspolymerisation ausgeführt.

[0028] Bei der Durchführung der Copolymerisation in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel arbeitet man im allgemeinen unter den Bedingungen der Fällungspolymerisation. Hierbei fällt das Polymerisat direkt in fester Form an und kann durch Abdestillieren des Lösungsmittels oder Absaugen und Trocknen isoliert werden.

[0029] Als wassermischbare organische Lösungsmittel, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens geeignet sind, kommen insbesondere wasserlösliche Alkanole, nämlich solche mit 1 bis 4 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, sec- und iso-Butanol, vorzugsweise aber tert.-Butanol, in Betracht.

[0030] Der Wassergehalt der hierbei als Lösungsmittel eingesetzten niederen Alkanole sollte 6 Gew.-% nicht überschreiten, da sonst Klumpenbildung bei der Polymerisation auftreten kann. Vorzugsweise wird bei einem Wassergehalt von 0 bis 3 Gew.-% gearbeitet.

[0031] Die Menge des einzusetzenden Lösungsmittels richtet sich bis zu einem gewissen Grad nach der Art der eingesetzten Comonomeren. In der Regel werden pro 100 g Gesamtmonomere 200 bis 1.000 g des Lösungsmittels eingesetzt.

[0032] Bei der Durchführung der Polymerisation in umgekehrter Emulsion wird die wäßrige Monomerenlösung in bekannter Weise in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel wie Cyclohexan, Toluol, Xylol, Heptan oder hochsiedenden Benzinfraktionen unter Zusatz von 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bekannter Emulgatoren vom W/O-Typ emulgiert und mit üblichen radikalbildenden Initiatoren polymerisiert.

[0033] Das Prinzip der inversen Emulsionspolymerisation ist aus US-3,284,393 bekannt. Bei diesem Verfahren werden wasserlösliche Monomere oder Mischungen davon in der Wärme zu hochmolekularen Copolymerisaten polymerisiert, indem man zunächst die Monomere oder wäßrige Lösungen davon, unter Zusatz von Wasser-in-Öl-Emulgatoren in einem mit Wasser nicht mischbaren, die zusammenhängende Phase bildenden organischen Lösungsmittel emulgiert und diese Emulsion in Gegenwart von radikalischen Initiatoren erwärmt. Die einzusetzenden Comonomere können als solche in dem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel emulgiert werden, oder sie können in Form einer wäßrigen Lösung, die zwischen 100 und 5 Gew.-% Comonomere und 0 bis 95 Gew.-% Wasser enthält, eingesetzt werden, wobei die Zusammensetzung der wäßrigen Lösung eine Frage der Löslichkeit der Comonomere in Wasser und der vorgesehenen Polymerisationstemperatur ist. Das Verhältnis zwischen Wasser und der Monomerenphase ist in weiten Grenzen variabel und liegt in der Regel bei 70 : 30 bis 30 : 70.

[0034] Um die Monomeren in dem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel zu einer Wasser-in-Öl-Emulsion zu emulgieren, werden den Gemischen 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase, eines Wasser-in-Öl-Emulgators zugesetzt. Vorzugsweise werden solche Emulgatoren verwendet, die einen relativ niedrigen HLB-Wert aufweisen. Der HLB-Wert ist ein Maß der Hydrophobie und Hydrophilie von Tensiden und Emulgatoren (Griffin, J. Soc. Cosmetic Chemists 1, (1950), 311). Substanzen mit niedrigem HLB-Wert, etwa unter 10, sind im allgemeinen gute Wasser-in-Öl-Emulgatoren.

[0035] Als Ölphase kann im Prinzip jede inerte wasserunlösliche Flüssigkeit, d.h. jedes hydrophobe organische Lösungsmittel, eingesetzt werden. Im allgemeinen verwendet man im Rahmen der vorliegenden Erfindung Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt im Bereich von 120 bis 350°C liegt. Diese Kohlenwasserstoffe können gesättigte, lineare oder verzweigte Paraffin-Kohlenwasserstoffe sein, wie sie in Erdölfraktionen vorwiegend vorliegen, wobei diese auch die üblichen Anteile von Naphthenkohlenwasserstoffen enthalten können. Es können aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol oder Xylol sowie die Gemische der obengenannten Kohlenwasserstoffe als Ölphase eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch aus gesättigten Normal- und Iso-Paraffinkohlenwasserstoffen, das bis zu 20 Gew.-% Naphthene enthält. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens findet sich beispielsweise in DE-A-1 089 173 und in US-3,284,393 und 3,624,019.

[0036] Copolymerisate mit Molekulargewichten von über 1.000.000 werden erhalten, wenn man die Polymerisation in wäßriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation durchführt. Dabei werden 15 — 60 gew.-%ige Lösungen der Comonomere mit bekannten geeigneten Katalysatoren ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effekts (Bios Final Rep. 363,22; Macromol. Chem. 1, 169/1947) polymerisiert.

[0037] Die auf diesem Wege hergestellten, in Form wäßriger Gallerten vorliegenden erfindungsgemäßen Copolymerisate können nach mechanischer Zerkleinerung mit geeigneten Apparaten direkt in Wasser gelöst werden und zum Einsatz gelangen. Sie können aber auch nach Entfernung des Wassers durch bekannte Trocknungsprozesse in fester Form erhalten und erst bei ihrer Verwendung wieder in Wasser aufgelöst werden.

[0038] Die Polymerisationsreaktionen werden im Temperaturbereich zwischen —60 und 200°C, bevorzugt zwischen 10 und 120°C, durchgeführt, wobei sowohl unter Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck gearbeitet werden kann. In der Regel wird die Polymerisation in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt.

[0039] Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische oder korpuskulare Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide wie Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Methyläthylketon-peroxid, Cumol-hydroperoxid, Azoverbindungen wie Azo-di-iso-butylonitril oder 2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid sowie anorganische Peroxiverbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 ggf. in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit und Eisen-II-Sulfat oder Redoxsysteme, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfinsäure wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Amino-Verbindungen, wie sie in DE-C-13 01 566 beschrieben sind, enthalten. Pro 100 g Gesamtmonomere werden in der Regel 0,03 bis 2 g des Polymerisationsinitiators eingesetzt.

[0040] Den Polymerisationsansätzen werden gegebenenfalls kleine Mengen von sogenannten Moderatoren zugesetzt, die den Verlauf der Reaktion dadurch harmonisieren, daß sie das Reaktionsgeschwindigkeits-Zeitdiagramm abflachen. Sie führen damit zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Reaktion und ermöglichen damit, einheitliche Produkte mit enger Molmassenverteilung und hoher Kettenlänge herzustellen. Beispiele für geeignete Moderatoren dieses Typs sind Nitrilo-tris-propionylamid oder Monoalkylamine, Dialkylamine oder Trialkylamine wie z.B. Dibutylamin. Auch bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate können solche Moderatoren mit Vorteil verwendet werden. Weiterhin können den Polymerisationsansätzen sogenannte Regulatoren zugesetzt werden, die das Molekulargewicht der hergestellten Polymerisate durch einen gezielten Kettenabbruch einstellen. Brauchbare bekannte Regulatoren sind z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol und Amylalkohole, Alkylmercaptane wie z.B. Dodecylmercaptan und tert. Dodecylmercaptan, Isooctylthioglycolat und einige Halogenverbindungen wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid.

[0041] Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind hervorragend als Hilfsmittel bei Bohrspülungen geeignet. Sie zeigen dabei eine sehr gute Schutzkolloidwirkung sowohl bei hohen Temperaturen als auch bei hohen Elektrolytkonzentrationen und entsprechen im Hinblick auf Elektrolytstabilität und Alterungsstabilität dem Stand der Technik. Hinsichtlich der Presswasser reduzierenden Wirkung und im rheologischen Verhalten nach dem Anmischen und nach Alterung über den gesamten Temperaturbereich von 130 bis über 200°C sind sie den bisher aus US-3,629,101, US-4,048,077 und US-4,309,523 bekannten Mischpolymeren erheblich überlegen.

[0042] Zur Formulierung von wäßrigen Bohrspülungen werden die erfindungsgemäßen Mischpolymerisate in Konzentrationen von 0,5 bis 40 kg/m³, vorzugsweise 3 bis 30 kg/m³, eingesetzt. Die wäßrigen Bohrspülungen enthalten zur Viskositätssteigerung und Abdichtung durchbohrter Formationen, vorwiegend Bentonite. Zur Dichteerhöhung der Bohrschlämme werden Schwerspat, Kreide und Eisenoxide zugesetzt.

[0043] Bentonit, Schwerspat, Kreide und Eisenoxid können allein oder in den verschiedensten Mischungsverhältnissen den Bohrspülungen zugegeben werden. Der begrenzende Faktor nach oben sind die rheologischen Eigenschaften der Bohrschlämme.

[0044] Die Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Polymerisate wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1

[0045] In einem Polymerisationskolben von 2 l Inhalt, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter, Gas-einleitungsrohr und elektrisch beheiztem Wasserbad werden 600 ml tert. Butanol vorgeleitet und darin 77,5 g AMPS unter Rühren suspendiert, dann werden 8,5 l NH₃-Gas eingeleitet und anschließend 7,5 g Acrylamid, 7,5 g N-Vinyl-N-formamid und 7,5 g N-Vinyl-Pyrrolidon zugegeben. Unter Einleiten von Stickstoff wird mit dem elektrischen Wasserbad das Reaktionsgemisch auf 50°C geheizt und 1,0 g Azoisobutyronitril zugesetzt. Nach einer Induktionszeit von ca. 2 Stunden setzt die Polymerisation ein, die Reaktionstemperatur steigt bis auf 70°C an und das Polymerisat fällt aus. Es wird noch 2 Stunden bei 80°C nachgeheizt, wobei eine dickflüssige Suspension entsteht. Das Polymer kann durch Absaugen und Trocknen unter Vakuum bei 50°C isoliert werden. Es kann jedoch auch das Lösungsmittel direkt unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Man erhält das Polymer in Form eines weißen leichten Pulvers, das sich in Wasser gut löst. K-Wert nach Fikentscher 170.

[0046] Gemäß dieser Verfahrensweise können auch die Copolymerisate der Tabelle 1 hergestellt werden.

[0047] In den Tabellen 1 und 2 haben die Abkürzungen die folgenden Bedeutungen:

AM: Acrylamid
 VIMA: N-Vinyl-N-methyl-acetamid
 AMPS: 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure-(3)
 wobei die Hochzahlen

1 das NH₄-Salz
 2 das Dimethyl-β-hydroxyethylammoniumsalz
 3 das K-Salz
 4 das Na-Salz

bedeuten.

VF: Vinylformamid
 NVP: N-Vinylpyrrolidon
 NVI: N-Vinylimidazol

[0048] In der Spalte "Katalysatoren" bedeuten

A: Ammoniumperoxodisulfat
 B: Ammoniumperoxodisulfat + Dibutylammoniumchlorid
 C: Azoisobutyronitril
 erf. Erfindungsgemäßes Beispiel
 vergl. Vergleichsbeispiel

Tabelle 1

Nr.	K-Wert	Monomerenzusammensetzung						Katalys.	Reaktionsmedium	Bem.
		AMPS	VF	VIMA	NVP	NVI	AM			
2	160	85 ¹	7,5		7,5			C	tert. But.	erf.
3	155	82,5 ¹	5		5		7,5	C	tert. But.	erf.
4	162	90 ¹	5		5			C	tert. But.	erf.
5	158	85 ¹	5		5		5	C	tert. But.	erf.
6	170	85 ¹	5			5	5	C	tert. But.	erf.
7	175	80 ¹	10		10			C	tert. But.	erf.
8	162	75 ¹	10		10		5	C	tert. But.	erf.
9	159	72,5 ¹	10		10		7,5	C	tert. But.	erf.
10	165	70 ¹	10		10		10	C	tert. But.	erf.
11	154	80 ¹	5		5		10	C	tert. But.	erf.

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Nr.	K-Wert	Monomerenzusammensetzung						Katalys.	Reaktionsmedium	Bem.
		AMPS	VF	VIMA	NVP	NVI	AM			
12	170	65 ¹		20			15	C	tert. But.	vergl.
13	160	77,5			15		7,5	C	tert. But.	vergl.
14	162	77,5	15				7,5	C	tert. But.	vergl.
15	165	80 ¹		20				C	tert. But.	vergl.
16	161	85	15					C	tert. But.	vergl.
17	163	85			15			C	tert. But.	vergl.

Beispiel 18

[0049] In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 200 ml Wasser entionisiert vorgelegt und 35 ml wässrige Ammoniaklösung 25%ig zugegeben, dann werden 77,5 g AMPS unter Rühren und Einleiten eines schwachen N₂-Stromes eingetragen, nachdem eine klare Lösung entstanden ist, werden noch 7,5 g Acrylamid, 7,5 g N-Vinyl-formamid und 7,5 g Vinylpyrrolidon zugegeben. Der pH-Wert der Lösung beträgt 8,0. Bei 23°C wird die Polymerisation durch Zugabe von 10 ml einer 0,5%igen wässrigen Ammoniumperoxydisulfat-Lösung initiiert. Nach einer Induktionsperiode von ca. 40 Min. setzt die Polymerisation ein, die Temperatur steigt bis auf 42°C an, und das Reaktionsgemisch wird viskos. Es wird noch 2 Std. nachgeheizt bei 80°C.

[0050] Man erhält eine klare, hochviskose Lösung mit einem K-Wert von 210 nach Fikentscher, welche direkt der Verwendung als Bohrspülzusatz oder Zusatz zu Zementschlämmen zugeführt werden kann.

[0051] In analoger Weise können auch die in der folgenden Tabelle II zusammengestellten Copolymerisate synthetisiert werden.

Tabelle 2

Nr.	K-Wert	Monomerenzusammensetzung				
		AMPS	VF	NVP	NVI	AM
19	190	85 ¹	7,5	7,5		
20	155	82,5 ²	5	5		7,5
21	210	90 ³	5	5		
22	198	85 ⁴	5	5		5
23	205	85 ⁴	5		5	5
24 (Vergl.)	154	75	7,5	7,5		10**

Anmerkung **): enthält DADMAC = Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid anstelle von AM = Acrylamid

[0052] In den nachfolgenden Beispielen werden erfindungsgemäße Mischpolymerisate mit bekannten Mischpolymeren in einer mit Schwespat beschwerten Meerwasser-Bohrspülung mit 3 % KCl und einem spezifischem Gewicht von 2,1 kg/l verglichen. Die Einsatzmenge betrug jeweils 2,5 Gew.%.
[0053] Die Güte der Spülung und damit die Wirksamkeit der Additive wird nach folgenden Kriterien bewertet:

a) Fluid loss nach 30 Minuten in einer HTHP-Filterpresse bei 150°C und einem Druck von 500 psi (~35 bar) nach 16 h bzw. 66 h dynamische Alterung der Spülung im Rollerofen bei 130°C, 150°C, 170°C, 185°C und 200°C

b) Rheologie (scheinbare Viskosität [App. Visc.], Yield point [YP], Gelstärken nach 10 Sekunden [10''] und 10 Minuten [10']) gemessen im Fann-35 Rotationsviskosimeter nach dem Anmischen sowie noch 16 h bzw. 66 h dynamischer Alterung im Rollerofen bei 130, 150, 170, 185 und 200°C.

[0054] Für die Untersuchungen wurden folgende Additive verwendet:

A) Mischpolymerisat (erfindungsgemäß) bestehend aus 77,5 Gew.% AMPS, 7,5 % N-Vinylformamid, 7,5 % N-Vinylpyrrolidon und 7,5 % Acrylamid gemäß Beispiel 1

B) Mischpolymerisat (erfindungsgemäß) bestehend aus 85 % AMPS, 7,5 % N-Vinylformamid und 7,5 % N-Vinylpyrrolidon gemäß Beispiel 2

5 C) Mischpolymerisat bestehend aus 87,5 % AMPS, 15 % N-Vinylformamid und 7,5 % Acrylamid (Vergleichsbeispiel 14)

D) Mischpolymerisat bestehend aus 87,5 % AMPS, 15 % N-Vinylpyrrolidon und 7,5 % Acrylamid (Vergleichsbeispiel 13)

E) Mischpolymerisat bestehend aus 85 % AMPS und 15 % NVP (Vergleichsbeispiel 17)

10 F) Mischpolymerisat bestehend aus 65 % AMPS, 20 % N-Vinyl-N-Methylacetamid und 15 % Acrylamid (Vergleichsbeispiel 12)

G) Mischpolymerisat bestehend aus 80 % AMPS und 20 % N-Vinylmethylacetamid (Vergleichsbeispiel 15)

H) Mischpolymerisat bestehend aus 75 % AMPS, 7,5 % N-Vinylformamid, 7,5 % N-Vinylpyrrolidon und 10 % DAD-MAC (Vergleichsbeispiel 24)

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Mischpolymerisat	Alterung / h	vor	16	16	16	66	16
	Temp.(°C)		130	150	170	170	200
A	Fluid loss (ml)		44	46	22	19	27
	App. Visc. (cP)	76	85	74	83	74	56
	YP (lb/100 ft ²)	27	31	34	22	8	6
	10" Gelst.	5	8	9	7	3,5	5
	10' Gelst.	12	14	12	10	6	5
B	Fluid loss (ml)		27	28	26	16	24
	App. Visc. (cP)	53	61	64	74	72	61
	YP (lb/100 ft ²)	14	15	20	22	24	17
	10" Gelst.	6	5	6	7	7	6
	10' Gelst.	12	9	10	11	11	9
C	Fluid loss (ml)		46	42	22	28	35
	App. Visc. (cP)	118	120	115	100	91	63
	YP (lb/100 ft ²)	60	53	100	38	15	24
	10" Gelst.	14	18	71	9	2,5	2
	10' Gelst.	28	26	85	20	6	5
D	Fluid loss (ml)		42	25	22	20	36
	App. Visc. (cP)	69	78	107	92	67	46
	YP (lb/100 ft ²)	22	34	58	37	10	5
	10" Gelst.	7	8	56	7	5	5
	10' Gelst.	12	14	65	16	6	6
E	Fluid loss (ml)		28	26	26	24	28
	App. Visc. (cP)	101	81	108	93	115	75
	YP (lb/100 ft ²)	50	26	42	30	30	14
	10" Gelst.	20	8	10	9	11	6
	10' Gelst.	40	12	20	13	17	12
16h/185°C							
F	Fluid loss (ml)		37	20	16	37	>150
	App. Visc. (cP)	134	106	108	76	45	35
	YP (lb/100 ft ²)	66	46	31	11	11	12
	10" Gelst.	35	19	6	4	5	20
	10' Gelst.	82	29	14	5	14	36
16h/185°C							

55

5	G	Fluid loss (ml)		86	88	60	38	19,5
		App. Visc. (cP)	83	74	80	105	76	64
		YP	46	26	50	80	21	6
		10" Gelst.	40	8	56	78	6	3
		10' Gelst.	74	8	81	80	9	5
10						16H/185°C		
	H	Fluid loss (ml)		42	51	80	>150	>150
		App. Visc. (cP)	74	83	73	60	48	33
		YP (lb/100 ft^2)	25	29	32	24	10	11
		10" Gelst.	6	9	10	12	18	23
		10' Gelst.	13	15	17	20	35	40
15								

[0055] Die Prüfungsergebnisse zeigen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Polymerisate A und B gegenüber den Vergleichsbeispielen C, D und E sowie den bekannten, den bisherigen Stand der Technik repräsentierenden Polymerisaten F und G hinsichtlich der gleichmäßigen rheologischen Eigenschaften der Bohrspülung nach dem Anmischen und nach Alterung über den Temperaturbereich von 130 — 200°C. Gegenüber F und G haben die erfindungsgemäßen Polymerisate A und B ebenfalls einen deutlich erweiterten Temperaturbereich hinsichtlich ihrer Wirkung als Fluid loss Additiv. Gegenüber dem Vergleichsbeispiel H, das zusätzlich DADMAC als Comonomer enthält, haben die erfindungsgemäßen Polymerisate A und B eine deutlich höhere Thermostabilität, wie die im Vergleichsbeispiel H ab 150°C stark ansteigenden Werte für den HTHP Preßwasserverlust und die Gelstärken zeigen.

[0056] Werden erfindungsgemäße Copolymerisate zu üblichen Tiefbohrzementschlämmen zugesetzt, so erhält man Produkte mit erheblich verbesserten Fließ- und Abbindeigenschaften und mit geringerem Wasserverlust.

[0057] Dabei werden die z.B. entweder gemäß Beispiel 1 oder Beispiel 18 hergestellten erfindungsgemäßen Polymerisate mit Einsatzmengen von 0,1 — 2,0 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Zement, Zementschlämmen üblicher Zusammensetzung zugesetzt, die bezogen auf z.B. Tiefbohrzement „Class G“ z.B. 44 Gew.-% Wasser 0,1 — 2,0 Gew.-% eines handelsüblichen Dispergators für Tiefbohrzement sowie ggfs. Verzögerer oder Beschleuniger und andere Additive enthalten. Je nach Anforderungen kann der Zementschlamm statt mit Wasser z.B. auch mit synthetischem Meerwasser oder mit NaCl-Lösungen unterschiedlicher Dichte bis zur Sättigung angemischt werden.

[0058] Die Güte der so mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten hergestellten Zementschlämme wird gemäß API spec 10 beurteilt. Es ergeben sich z.B. mit den Polymerisaten gemäß den Beispielen 7 und 22 Zementschlämme mit vorteilhaft niedriger plastischer Viskosität, geringem Wasserverlust und gemäß den Anforderungen regulierbarer Abbindezeit in einem Temperaturbereich von 60 — 200 °C.

[0059] Für Komplettierungs- und Aufwältigungsflüssigkeiten werden z.B. CaCl₂-(max. 1,40 g/cm³), CaBr₂-(max. 1,71 g/cm³) oder CaCl₂/CaBr₂-(max. 1,81 g/cm³) Lösungen verwendet, die auch bei höheren Temperaturen einen niedrigen Wasserverlust aufweisen müssen. Das Polymerisat gemäß Beispiel 21 ergibt z.B. in einer Salzlösung der Dichte 1,80 g/cm³ auf Basis 19,2 Gew.-% CaBr₂ und 15,2 Gew.-% CaCl₂ bei Prüfung gemäß API Code 29 bei einer Einsatzmenge von 50 g/l bei 20°C einen Wasserverlust von 25 cm³, nach 17 h Alterung bei 100°C bzw. 15 h Alterung bei 150°C Wasserverluste von 9,5 bzw. 10,5 cm³.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Copolymere, bestehend aus folgenden Komponenten:

A 5 — 95 Gew.-% bivalenten Struktureinheiten, die sich von Acrylamidopropenylmethylsulfonsäure oder deren Salzen ableiten

B 1- 45 Gew.-% bivalenten Struktureinheiten, die sich von offenkettigen N-Vinylamiden ableiten

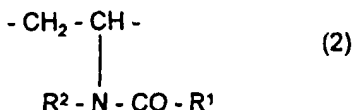
C 1 — 45 Gew.-% bivalenten Struktureinheiten, die sich von ringförmigen N-vinylsubstituierten Amiden ableiten,

sowie gegebenenfalls

D 0 — 50 Gew.-% eines weiteren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Acrylsäure oder Acrylnitril,

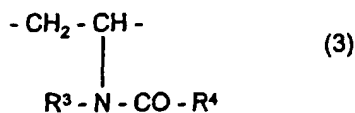
wobei die Komponenten A bis C und gegebenenfalls D sich zu 100 Gew.-% addieren.

2. Copolymere nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 60 bis 90 Gew.-% der Komponenten A, 5 bis 20 Gew.-% der Komponenten B und 5 bis 20 Gew.-% der Komponenten C.
3. Copolymere nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 50 bis 90 Gew.-% der Komponenten A, 5 bis 20 Gew.-% der Komponente B, 5 bis 20 Gew.-% der Komponente C und 5 bis 20 Gew.-% der Komponente D.
4. Copolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um eine Verbindung der Formel 2



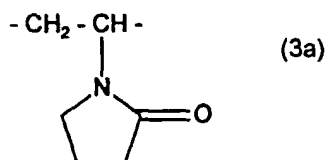
mit R^1 und $R^2 = H$, $R^1, R^2 = CH_3$ oder $R^1 = CH_3$ und $R^2 = H$ handelt.

5. Copolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente C um eine Verbindung der Formel 3



handelt, in der R³ und R⁴ unter Einschluß der —N-CO-Gruppe einen Ring von 5, 6 oder 7 Atomen bilden, wobei R³ und R⁴ nur Kohlenstoffatome umfassen.

6. Copolymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente C um eine Struktureinheit der Formel 3a



handelt.

7. Verwendung von Copolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in wäßrigen Bohrspülungen, wobei die Bohrspülungen 0,5 bis 40 kg/m³ der Copolymere enthalten.
8. Verwendung von Copolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in Zementschlämmen für die Tiefbohrzementation, wobei die Zementschlämme 0,1 — 1 Gew.% der Copolymeren, bezogen auf die verwendete Zementmenge, enthalten



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 3300

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	US 4 471 097 A (UHL KLAUS ET AL) 11. September 1984 (1984-09-11) * Ansprüche 1-5 * * Beispiel 3 * * Spalte 1, Zeile 23-65 * * Spalte 3, Zeile 43-46 * * Spalte 4, Zeile 42,43 * * Spalte 7, Zeile 29-32 * * Spalte 12, Zeile 28-31 *	1-8	C08F220/58 C08F226/02 C09K7/02 E21B33/138
X	EP 0 572 697 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 8. Dezember 1993 (1993-12-08) * Ansprüche 1-6 *	1,4-6	
X	EP 0 095 730 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 7. Dezember 1983 (1983-12-07) * Anspruch 1 * * Beispiele 2,65,67 *	1,4-6	
A	US 4 931 489 A (KUCERA CLARE H ET AL) 5. Juni 1990 (1990-06-05) * Spalte 5, Zeile 35 * * Spalte 5, Zeile 61,62,65 *	1-8	
A	DE 32 45 541 A (CASSELLA AG) 14. Juni 1984 (1984-06-14) * Beispiel 27 *	1-6	
D,A	EP 0 141 327 A (HOECHST AG) 15. Mai 1985 (1985-05-15) * Ansprüche 1-4 *	1-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. Mai 2000	Prüfer Rose, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 3300

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4471097 A	11-09-1984	AU 1019483 A	28-07-1983
		BR 8208082 A	08-05-1984
		DK 411183 A	09-09-1983
		WO 8302449 A	21-07-1983
		EP 0111486 A	27-06-1984
		FI 832997 A	22-08-1983
		IT 1201961 B	02-02-1989
		NO 833078 A	26-08-1983
		ZA 8300134 A	28-12-1983
EP 0572697 A	08-12-1993	JP 6057245 A	01-03-1994
		US 5135909 A	04-08-1992
		US 5380705 A	10-01-1995
EP 0095730 A	07-12-1983	DE 3220503 A	01-12-1983
		JP 58217508 A	17-12-1983
US 4931489 A	05-06-1990	AU 614367 B	29-08-1991
		AU 3493989 A	23-11-1989
		CA 1314391 A	16-03-1993
		DK 240789 A	20-11-1989
		EP 0342500 A	23-11-1989
		JP 1320250 A	26-12-1989
		NO 891983 A	20-11-1989
		US 4933378 A	12-06-1990
DE 3245541 A	14-06-1984	AT 41166 T	15-03-1989
		BR 8306761 A	17-07-1984
		DE 3379330 D	13-04-1989
		EP 0113438 A	18-07-1984
		JP 59115316 A	03-07-1984
		NO 834511 A	12-06-1984
		US 4743666 A	10-05-1988
EP 0141327 A	15-05-1985	DE 3338431 A	02-05-1985
		AT 42757 T	15-05-1989
		AU 583481 B	04-05-1989
		AU 3452884 A	26-04-1985
		BR 8405319 A	03-09-1985
		CA 1258947 A	29-08-1989
		DE 3478028 D	08-06-1989
		ES 536902 D	01-07-1985
		ES 8506331 A	01-11-1985
		JP 60104109 A	08-06-1985
		NO 844203 A	23-04-1985
		ZA 8408178 A	26-06-1985

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82